### 2-PROPANOL COMPOUND AND RECORDING MATERIAL PREPARED **THEREFROM**

Patent number:

WO9306074

**Publication date:** 

1993-04-01

Inventor:

SATO TAKEHIRO (JP); KAERIYAMA MINORU (JP); YOSHINAKA SHINZHI (JP); HIDAKA TOMOYA (JP); KATAYAMA EIZHI (JP); KINOSHITA KIMIAKI (JP);

UCHIKAWA MASAAKI (JP)

Applicant:

NIPPON SODA CO (JP)

Classification:

- international:

B41M5/26; C07C43/23; C07C43/295; C07C49/84;

C07C205/37; C07C317/22; C07C323/20; C07C323/21;

C09B11/00; C09B57/00; C09B62/00

- european:

C07C43/23; C07C43/295; C07C49/84; C07C205/37;

C07C317/22; C07C323/20

Application number: WO1992JP01206 19920922

Priority number(s): JP19920269791 19920911; JP19910270549 19910924;

JP19910281926 19911003

Also published as:

EP0563392 (A1) JP5194368 (A) EP0563392 (A4)

Cited documents:



P JP2178083

Report a data error here

Abstract not available for WO9306074

Abstract of corresponding document: EP0563392

A 2-propanol compound represented by general formula (I), which is used as a preservative for colored images in heat-sensitive recording material and particularly improved in plasticizer resistance, wherein Y represents a group of general formula (II) or (III); R<1> represents hydrogen or alkyl; R<2> represents alkyl or alkoxy, R<3>, R<4>, R<5> and R<6> represent each alkyl or alkenyl; R<7> and R<8> represent each hydrogen, lower alkenyl or aralkyl; Z represents -SO2- or -CO-; ring A represents benzene or naphthalene; and n, m, p, q and r represent each an integer of 0 or above. <CHEM>

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

### PCT

### 国際事務局



### 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

A1

(51) 国際特許分類 5 C07C 43/23, 43/295, 49/84 C07C 205/37, 317/22, 323/20 C07C 323/21, C09B 11/00 C09B 57/00, 62/00, B41M 5/26 (11) 国際公開番号

WO 93/06074

(43) 国際公開日

1993年4月1日(01.04.1993)

16

PCT/JP92/01206 (21)国際出願番号 (22)国際出願日 1992年9月22日(22,09,92) (30) 優先権データ 1991年9月24日(24.09.91) JΡ 特願平3/270549 1991年10月3日(03.10.91) JΡ 特顏平3/281926 JΡ 1992年9月11日(11.09.92) 特顯平4/269791 (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo. (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 佐藤剛弘(SATO, Takehiro)[JP/JP] 〒259-01 神奈川県中郡二宮町二宮1352番地5 Kanagawa, (JP) 帰山 稔(KAERIYAMA, Minoru)[JP/JP] 〒250 神奈川県小田原市矢作36番3号 Kanagawa, (JP) 吉中信二(YOSHINAKA, Shinzhi)[JP/JP] 〒339 埼玉県岩槻市加倉1丁目17番3号 Saitama, (JP) 肥高友也(HIDAKA, Tomoya)[JP/JP] 〒115 東京都北区浮間3丁目1番34-302号 Tokyo, (JP) 片山栗治(KATAYAMA, Eizhi)[JP/JP] 〒949-23 新潟県中頸城郡中邸村藤澤1176番地1

〒364 埼玉県北本市古市場3丁目94番地 Saitama, (JP) 内河正明(UCHIKAWA, Masaaki)(JP/JP) 〒115 東京都北区浮間3丁目1番34-404号 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 東海裕作,外(TOKAI, Yusaku et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

木下公明(KINOSHITA, Kimiaki)[JP/JP]

(81) 指定国

日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)

AT(欧州特許),BE(欧州特許),OH(欧州特許),DE(欧州特許),DK(欧州特許),ES(欧州特許),FR(欧州特許),GB(欧州特許),GR(欧州特許),IT(欧州特許),LU(欧州特許),MC(欧州特許),NL(欧州特許),SE(欧州特許),US

添付公開書類

国際調査報告書

(54) Title: 2-PROPANOL COMPOUND AND RECORDING MATERIAL PREPARED THEREFROM

(54) 発明の名称 2-ブロパノール化合物及びそれを用いた記録材料

$$Y - 0 - CH_{z} - \stackrel{\downarrow}{C} - CH_{z} - 0 \xrightarrow{\qquad \qquad } Z \xrightarrow{\qquad \qquad } 0R^{a} \qquad (I)$$

$$(R^{z})_{n} \qquad \qquad (R^{3})_{n} \qquad (R^{4})_{p}$$

$$\stackrel{\downarrow}{A} - \qquad (II) \qquad R^{7}0 \xrightarrow{\qquad \qquad } SO_{z} \xrightarrow{\qquad \qquad } (III)$$

#### (57) Abstract

Niigata, (JP)

A 2-propanol compound represented by general formula (I), which is used as a preservative for colored images in heat-sensitive recording material and particularly improved in plasticizer resistance, wherein Y represents a group of general formula (II) or (III); R<sup>1</sup> represents hydrogen or alkyl; R<sup>2</sup> represents alkyl or alkoxy; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> represent each alkyl or alkenyl; R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> represent each hydrogen, lower alkenyl or aralkyl; Z represents -SO<sub>2</sub>- or -CO-; ring A represents benzene or naphthalene; and n, m, p, q and r represent each an integer of 0 or above.

### (57) 要約

感熱記録材料における発色画像の保存安定剤であり、特に耐可塑剤性を改良し た一般式(I) で表される2-プロパノール化合物を提供する。

(式中主に、Y: 一般式(II)又は(III)  $R^{I}$ : H、アルキル  $R^{2}$ : Tル、アルコキシ  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び $R^6$ : アルキル、アルケニル  $R^7$ 、  $R^8$ : H、低級アルケニル、アラルキル  $Z:-SO_2-$ 、-CO- 環A:ベ ンゼン環、ナフタレン環 n、m、p、q及びrは0又は整数をそれぞれ示す)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンツレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

1011-01		
AT オースストートリティ AU オースストード・リティ BE バルボー・ファリカス BE バルボー・ファ BG アブバルカンジグ アール カール アール・ジャンストールファ アール	FI フィラス CR	MR モーラウン MW マート P イ NL フーラウング NO フー・アーラー NO フー・アーラー PL ホールーシアグーーラー RO ローランドル RO スストールーンア RU ススストーンア SK SN セッチャーク国 SN SU フー・アーク SN SU フー・アーク SN SU フー・アーク SN SU フー・アーク SN SU フー・アーク UA W SD スストーグ・アーク SK SU フー・アーク UA W SD スストーグ・アーク SN SU フー・アーク UA W SD スストーグ・アーク SN SU フー・アーク UA W SD スストーグ・アーク UA W SD スストーク・アーク UA W SD スストーグ・アーク UA W SD スストーグ・アーク UA W SD スストーグ・アーク UA W SD スストーグ・アーク UA W SD ストークを UA W SD スト

### 明細書

2 - プロパノール化合物及びそれを用いた記録材料

### 技術分野:

本発明は発色画像の保存安定性を有する新規な2-プロパノール化合物及び該 化合物を含有する記録材料に関する。

### 背景技術:

発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は現像定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録できることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙または数枚を同時複写する帳票のための感圧複写紙などで広く使用されている。

これらの記録材料としては、速やかに発色し、未発色部分(以下「地肌」と言 う)の白度が保持され、また発色した画像及び地肌の堅牢性の高いものが要望さ れている。更に近年に到ってはラベル等記録画像の信頼性の重視される分野で多 量に使用されるようになり、包装に使用される有機高分子材料に含まれる可塑剤 や油脂類等に対して保存安定性の高い発色画像を有する記録材料が強く要望され て来た。その為に、発色性染料及び顕色剤はもとより、保存安定剤等種々の助剤 の開発等多方面から問題解決の検討がなされているが、十分満足できるものは未 本発明における一般式(I)の化合物に類似するものと だ見出されていない。 しては先ずジフェニルスルホン化合物が挙げられる。これらは記録材料用の顕色 剤等で良く知られており、一方がアルコキシ基またはアラルキルオキシ基であり 、他方がヒドロキシ基であるジフェニルスルホン化合物が特開昭57-2108 86号、特開昭 58-20493号、特開昭 58-82788号、特開昭 58-132593号、特開昭60-13852号、国際公開WO84/02882号 等で提案されている。また、2-プロパノール化合物としては、p-ヒドロキシ... フェニルチオ基とアリールオキシ基を置換基とする顕色剤が特開平2-1455 63号、特開平2-167797号等で、1,3-ジアリールオキシ置換された。 助剤が特開平2-145535号等で提案されている。しかし、いずれも上述し た画像の保存安定性の点で充分なものであるとはいい難い。又、本願発明者らは

、4 - ベンジルオキシ- 4' (2 - メチルグリシジルオキシ) ジフェニルスルフォンが保存安定剤として効果があることを見出しているが、耐可塑剤性等が未だ充分とはいい難い。

前記した様に、記録材料においては発色した画像の保存安定性、特に近年では 耐可塑剤性の改良が待たれている。本発明の目的は、上記の様な問題点を解決す る発色画像の保存安定性に優れた記録材料を提供することにある。

### 発明の開示:

本発明は、一般式(I)で表される新規な2-プロパノール化合物及び該化合物を少なくとも一種以上含有することを特徴とする記録材料である。

(式中、Yは一般式(II)又は一般式(III)で表される基を、

R! は水素原子又は低級アルキル基を、

R<sup>2</sup> はハロゲン原子、ニトロ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアリールスルホニル基を、又これらのアリール基は置換基を有していてもよく、

 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び $R^6$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルケニル基及び低級アルケニルオキシ基を、

R<sup>7</sup> 及びR<sup>8</sup> はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基又はアラルキル基を、

Zは二価の低級アルキル基、-SO₂-、-CO-、-S-及び-O-を、 環Aはベンゼン環又はナフタレン環を、 n、m、p、q及びrは0又は4以下の整数をそれぞれ示す。

但し、n、m、p、q及びrが2以上である場合の $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  で表される置換基のそれぞれは異なっていてもよい。)

次いで、一般式(I)の置換基について説明する。低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルケニル基及び低級アルケニルオキシ基とは側鎖を有していてもよい全炭素原子数が1から5個のものである。アラルキル基とはベンジル基又はフェネチル基であり、そのベンゼン環はハロゲン原子、ニトロ基、低級アルキル基及び低級アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。ベンゼン環又はナフタレン環である環Aの置換基において、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアリールスルホニル基のアリール基が置換基を有していてもよくとあるその置換基はハロゲン原子、ニトロ基、側鎖を有していてもよい全炭素原子数1から5個の低級アルコキシ基等である。

一般式(I)で表される2-プロパノール化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されることはない。

一般式(I)でYが一般式(II)で表される基を有する2-プロパノール化合物の具体例を第1表に、同じく一般式(II)で表される基を有する2-プロパノール化合物の具体例を第2表に示す。

170-172 135-138 170-172 158-160 162-163 145-148 150-154 油状 168-170 印は置換基が無く、水素原子であることを意味する。 型型 2 S 0 2 S 0 2 \$ 0 ° S S 0 2 - S O 2 - S O 2 - S O 2 S 0 2 -S02-S 0 2 S 0 2 - S 0 2 I ı 1 I 1 ı -CH2C6H5 8 24 i-Call, n-CaH7 **нини** 3-CH2CH=CH2 表中の ----3-CH2CH=CH2 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>z</sub> (R\*) r 3, 5-Brz 3-CH<sub>3</sub> 3-CH2CH=CH2 3-CH2CH=CH2 3, 5- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R5) q 3,5-Br2 (R<sup>2</sup>) n 3-CH3 4-CH3 [-C⊞3 2-Cll 3 **HEEREREE** <u>.</u> なむ なも類 べいぜい環 べいぜい環 いむ環 へかもの環 へらむ境 へいむ境 へいむ境 ふむ環 いむ類 へかむ環 ヘンゼン環 へいむ環 環A 0 œ 6 化合物番号 I į ı l 1 ı

第 1 表 (続

化合物番号	類A	-24	(R <sup>2</sup> ) n	(R <sup>5</sup> ) q	(R <sup>6</sup> )r	Re	2	D. 小電器
1-15	ハルでの環	H	3-C1		ŀ	Н	- S O <sub>2</sub> -	119-120
1 - 1.6		Ħ	2, 4- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			H	- 20s-	126-130
1 - 17		I	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			Н	- 20s-	153-156
1 - 18	、ヘンゼン環	E	4-C2Hs			Н	- SO <sub>2</sub> -	135-138
1 - 19	へかもか環	н	4-i-C3H7		-	н	- 205-	26- 60
1 - 20	へかもが環	н	4-t-C4H9			н	-205-	132-135
1 - 21	インゼン環	H	4-CoHs	1		н	- 20s-	180-183
1 - 22	いむ斑	H	4-0CH <sub>3</sub>			Н	- 20s-	123-124
1 - 23	べかもか環	H	4-NOz			Н	18021	139-145
1 - 24	ヘンゼン環	Н	2-t-C4H9			н	-S0s-	苗朱
			4-CH3					
1 - 25	へかもう環	н	2, 4, 6- (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			Н	- 20s-	196-198
1 - 26	へいむ環	н	4-0-Calls			Н	- 205-	
1 - 27	へいむ類	н	3-0-C6Hs			Ж	- 205-	
1 - 28	小む環	н	4-S-CoHs			н	- 20s-	
1 - 29	(かむ環	Н	4-S0z-CH3			н	- 20s-	
1 - 31	へいむ環	Н	3-S02-CH3			н	- S.O.z -	
1 - 32	いが現	Н	4-S02-C6Hs			Н	- 2 O S -	
1 - 33	3 へかむ環	н	3-S0z-C,H5			. н	- 20s-	
	1 心が現	H	4-S-CH3			H	- 20s-	
1	5. ベンゼン環	H	3-S-CH3			н	- 20S-	
1 - 36	うへいもの環	н	3-S-C2Hs			H	- 20s-	
					1			

(熱學)
嵌
-
無

		<u> </u>			ونبر الله من والمن			
1.合物番号	填A	. N	(R <sup>2</sup> ) n	(R <sup>5</sup> ) q	(R <sup>6</sup> )r	Rª	Z	2. 質曜
1 - 37	ふむ境	Н	4-CH2-Calls			н	-802-	
1 - 38	ベンゼン環	五				н	-205-	
1 - 39	へいむな環	Ħ	4-C0-Cells			Н	18021	
1 - 40	ハンゼン環	н	3-C0-C, IIs			ж	-205-	
1-41	2-ナフタレン 環	H				н	- × 0 × -	184-186
1 - 42	ベンゼン環	-CH3				H	- 205-	102-105
1-43	らかむる環	-CH3		3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	н	-802-	
1-44	ベンセン環	-CH3				-CH <sub>3</sub>	- 20s-	
1 - 45	いむ類	-CH3				n-Call7	- 20s-	
1 - 46	インゼン環	-CH3				i-CaH,	- 20s-	
1 - 47	へいぜい環	-CH3-				-CH2C6.H5	- 20s-	
1 - 48	ヘンゼン環	-CH3	4-C1			н	- 205-	146-149
1 - 49	へかだり環	-CH3	3-01			н	-205-	96-100
1 - 50	へかもか環	-CH3	2-01			Н	- 205-	油状
1 - 51	へかむ環	-CH3	2, 4- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			H	- 20s-	苗状
1 - 52	へかむの環	-CH3	3,5-(0113)2			н	-205-	112-125
153	へかむ環	-CH3	4-C2Hs			Н	- 20s-	98-103
1 - 54	へかもか環	-CH3	4-1-CaH7			н	- 20s-	99 - 29
1 - 55	インゼン環	-CH3	4-t-C4H9		-	н	18021	153-158
1 - 56	ヘンゼン環	-CH3	4-C.Hs			н	-208-	163-165
1 - 57	「かむ類	-CH3	4-0CH3	  -		н	12051	一一一
1 - 58	かむ塩	-CH3	4-N02			Н	- 205-	122-128
							,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	

Į.		-		(64)	(,,,,	(44)	a c		נ
化合物给与	K. (R*)n	(K²) n		<del>ک</del>	b(e	(K°)r	K.	7	型型
5 9 ベンゼン環 -CH <sub>3</sub> 2-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH3 2-	. %	2-t-C4H9		1	ŀ	н	-802-	89- 93
4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-CH3	4-CH <sub>3</sub>				-		
6 0 ヘンセン環 -CH3 2,4,6-(CH3)3	-CH <sub>3</sub> 2,4	2,4			i		Н	- 20s-	131-136
6 1 へいむ環 - CH3 4-0-CeHs	-CH3 4-	4	4-0-C.Hs		ı		н	- 20S-	
6.2 「ハゼン環 - CH3 4-SOz-CH3	-CH <sub>3</sub> 4	4	4-S0z-CH3		1		Н	- 20s-	
6 3 ヘンゼン環 - CH3 4-S-C <sub>6</sub> Hs	-CH <sub>3</sub> 4.	<del></del>	4-S-C6Hs		1	1	Н	- 20s -	
	-CH3		4-S-CH <sub>3</sub>		1		Н	- 20S-	
· 環 - CH3	· 環 - CH3				1		Н	- 20S-	102-104
6 6 (シゼン環 H ――――		Н Н			1		Н	- C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	128-131
67 かむ環 H 4-CH <sub>3</sub>	H		4-CH <sub>3</sub>		1		Н	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	116-118
6 8 へっむっ環 H 4-0cH <sub>3</sub>	æ		4-0CH <sub>3</sub>		1		н	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	116-118
6 9 へいもい環 H 4-C1	Ħ		4-c1		1		Н	-c(cH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	139-142
7 0 へいむ環 -CH3		-CH <sub>3</sub>			1		Н	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	128-131
でを数 - CH3	-CH3		4-CH <sub>3</sub>		.1		Н	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	116-118
7.2 ヘンーセン環 -CH3 4-0CH3	-CH3		4-0CH <sub>3</sub>	}	1		н	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	116-118
-CH <sub>3</sub> 4-C1	-CH <sub>3</sub> 4-C1	4-C1			1		Н	-c(cH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	139-142
	Н		2-CH <sub>3</sub>	2-CH3		2-CH3	Н	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	油状
75 へかむ類 H 2,6-Br2	Н —		2,6-Br	2,6-Br		2,6-Br2	н	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	油状
		Н .				-	Н	— CH (CH3) —	95-99
いもが環	,	Н			i			- (CH3) C (C (CH3) 3) -	油状
78   小む類 H		H H	-   	-	į		Н	-00-	133-134
7 9 六秒類 H 4-CII3	-	-4	4-CII3		1		н	-00-	146-147

(R²) n 4-C1
(R <sup>2</sup> )n (R <sup>5</sup> )q
u (
u (
(R²) n 4-C1

	D. 肾髓	132-133	油状	142-143	163-165	134-136	159-162	186-187	186-187	苗状	188-191	128-130			128-130			90- 94			90- 94		
	2	- C O -	1001	-00-	-00-	-00-	-00-	1001	-02-	-00-	-00-	181	- S -	ا ا ا	-8-	ا د ا	1001	101	101	101	101	101	-0-
	Re	н	н	Ħ	н	н	Н	H	н	H	н	н	H	н	H	н	H	H	Н	Н	H	H	н
( ) ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) (	(R*)r			-																			
7 T	(R <sup>5</sup> ) q																						
	(R <sup>2</sup> ) n	4-01	2, 4, 6- (CH3) 3	2-CH3	3-CII3	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2		4-CH3	4-C1	4-t-C4H9			4-CH <sub>3</sub>	4-61		4-CH3	4-01		4-CH3	4-01		4-CH <sub>3</sub>	4-C1
	- B	Æ	Ħ	Ŧ	Ħ	H	-CII3-	-CH3	-CH3-	-CH3	н	Н	H	Ħ	-CH3	-CH3	-CH3	Ħ	H	Ħ	-CH3	-CH3	-CH3
	類A	かむ地	ヘンゼン超	ヘンもン環	インゼン環	へかむ類	へかむ環	インゼン環	へかむ環	インゼン環	2-+7クレン 環		ヘンゼン環	ベンゼン環	へいだい環	へいむ環	へかむ環	へいむの環	へいだい環	へかむの環	いむな	へかもか環	へっせっ環
	化合物带号	1 1 8 0		1 8 2			1 - 85	1 - 86	1 - 87	1 - 88			1 - 91	192	1 - 9 3	1 - 94	1 - 95	1 - 96	1 - 97	1-98	1 - 99	1-100	$1 - 1 \ 0 \ 1$

128-130

94

-06

94

90-

I ļ

油状 142-143 163-165 134-136 159-162 186-187 油状 188-191 128-130 132-133 点類 2 00 0 0000 0 00000000000000 000 ပ I 8 H **HEEEEEEEEEEEEEEEE** (R\*)r (統計) 表 (R5) q 끯 4-CH<sub>3</sub>
4-CH<sub>3</sub>
4-CH<sub>3</sub>
4-CH<sub>3</sub>
4-CH<sub>3</sub>
4-CH<sub>3</sub> (R<sup>2</sup>) n <u>۳</u> 聲 2-+7912 へいむ類 くいむ類 くいむ環 いむ環 いむ環 いむ環 いむ環 いむ環 べかむ環 ふざ類 へかむ環 いむ環 ふむ環 ヘンセン環 へいむ環 へいむ類 ふむ斑 型 8 4 4 8 8 8 8 化合物番号 0 88666666 æ

8

1 Į

第 2 表

一般以(I)

一般只(111)

R¹ (R⁵) 4 Y-0-CH₂-Ç-CH₂-0 ← Z ¬ 表中の ---- 印は置換基が無く、水素原子であることを意味する。

9	2.	201-205	165-167	171-172												
٠ ١	2	-202-	-803-	-802-	-202-	-802-	-803-	-80%-	-80%-	-803-	-803-	-802-	-80%-	-80%-	2005	-202-
	R <sup>8</sup>	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-1-C3H7	-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH2CH2C6H5	-CH2CH=CH2	-CH <sub>2</sub> C (CH <sub>3</sub> ) =CH <sub>2</sub>	-CH2CH2C6H3	-CH2CH2CAH	-CH 2C (CH 3) = CH 3	-CH <sub>2</sub> C (CH <sub>3</sub> ) =CH <sub>2</sub>	-CH2C6H5	-i-C3H,	-CH2C6H3	-CH »C+H-	-CH2C6H5
ののは、ないのでは、ないない。	. R7	-CH2C,H5	-i-C3H7	-CH2C6H5	-CH2CH2C6Hs	-CH2CH=CH2	-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH2C(CH3)=CH2	-1-C3H7	-1-C3H,	CeH5CH2-	-CH2C6Hs	-CH2C6H5	-CH2C6H5	-CH2CAH2	-CH2C4H5
	(R <sup>6</sup> )r											3-CH3		3-CH2CH=CH2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	3,5-Brz
	(R <sup>5</sup> ) q									.		3-CH3		3-CHzCH=CHz	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Brz
	(R <sup>4</sup> ) p											3-CH3	3-CH3	3-CH2CH=CH2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Br2
	(R³) m			-  -								3-CH3	3-CH3	3-CH2CH=CH2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Br2
	R	ж	Ħ	н	H	H	田	H	н	H	H	田	E	H	H	H
	化合物番号	2 - 1	2 - 2	2 - 3	2 - 4	2 - 5	2 - 6	2 - 7	8 - 2.	2 - 9	2 - 10	2 - 11	2 - 1.2	2 - 13	2 - 14	2 - 15

(統部)
裘
2
部

R	(R³) m	(R <sup>4</sup> ) p	(R <sup>5</sup> ) q	(R <sup>6</sup> )r	R.	Rª	. 2	5. 加点。C
	3-CH2CN=CH2	3-CH2CH=CH2	3, 5- (CII <sub>3</sub> ) 2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CII2Cells	-CH2C6IIs	-20S-	
	3,5-(Cll3)2	3, 5- (Cll 3) z	3, 5~ (CH <sub>3</sub> ) 2	3, 5- (CHa) 2	н	н	-203-	
H	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	н	н	-20s-	
H	3, 5-Brz	3,5-Br2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	Н	н	-205-	
н	3,5-Brz	3,5-8r2	3-CH3	3-CH <sub>3</sub>	н	Ħ	-20s-	
	3,5-Br2	3,5-Brz	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	-205-	
7	3,5-Br2	3,5-Br2			Ħ	. ш	-205-	
н	3,5-Brz	3,5-Brz	3,5-Brz	3, 5-Brz	н	Н	-205-	
ж					н	H	-20s-	168-170
-CH3					-CH2C6H5	-CH2C6Hs	-208-	204-205
-CH3					-1-C3H,	-i-Cally .	-205-	186-188
-CH3-					-CH2C.Hs	-1-CaH7	-205-	217-220
-CH3					-CH2CH2C6H5	-CH2CH2C6H5	-205-	
-CH3					-CH2CH=CH2	-CHzCH=CHz	-205-	
CH3					-CH2C(CH3)=CH2	-CH2C(CH3)=CH2	-20s-	
-C⊪₃					-CH2C(CH3)=CH2	-CH2CH2C6H5	-205-	
-CH3					-i-CaH,	-CH2CH2C6H5	-20s-	
-CH3			-		-i-CaH7	-CH2C(CH3)=CH2	-205-	
CH3					C. H. CH. 2-	-CH2C(CH3)=CH2	-20S-	
-CH3	3-CH3	3-CH3			-CH2CH2C6H5	-CH2CH2C6H5	-205-	
-CH3	3-CH3	3-CII3			-CH2C6Hs	-1-C3H7	-20s-	
-CH3	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	-CH2C&H5	-CH2C6H5	-205-	

表 0 紙

一般以(I)

一般式(111)

水素原子であることを音味する 一 印は置換基が無く、 表中の一

КJ 6.	2. 質體	901_905	165-167	171-172												
ことを怠り	2	- 502 -	-303-	-205-	-205-	-20s-	-805-	-205-	-802-	-805-	-805-	-20s-	SO	-802-	-808-	-202-
<b>水米原十でめる</b>	R 8	-CH,C.H.	-i-C3  -	-i-C3H7	-CH2CH2C6H5	-CH2CH=CH2	-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH2CH2C6H5	-CH2CH2C6H3	-CH2C(CH3)=CH2	-CH 2C (CH 3) = CH 2	-CH2C6H5	-i-C3H,	-CH2C6H3	-CH2CAH	-CH2C6H5
中は直段符が無く、水米原士でめることを意味する。	R7	-CH2CkHs	-1-C3H7	-CH2C4H5	-CH2CH2C6H5	-CH2CH=CH2	-CH2C(CH3)=CH2	-CH2C(CH3)=CH2	-1-C3H7	-i-C3H7	CellsCH2-	-CH2C6H5 .	-CH2C6H5	-CH2C6H5	-CH2C6H5	-CH2C6H5
& 干の L	(R*)r		ľ									3-CH <sub>3</sub>		3-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Brz
	(R <sup>5</sup> ) q				İ							3-CH3		3-CH2CH=CH2	3,5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Brz
	(R⁴) p											3-CH3	3-CH3	3-CH2CH=CH2	3,5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Br <sub>2</sub>
	(R³) m											3-CH3	3-CH <sub>3</sub>	3-CH2CH=CH2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>z</sub>	3,5-Br <sub>2</sub>
	R.	Ħ	н	Н	H	H	н	Н	H	Ħ	H	H	H	H	I	Н
	化合物番号	2 - 1	2 - 2	2 - 3	1	2 – 2	ŧ	1	ı	6 - 2	2 - 10	2 - 11	2 - 1.2	2 1 3	-	2 - 15

第 2 表 (続き)

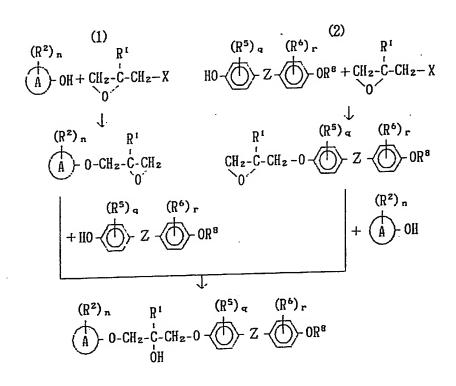
化合物番号	R.	(R <sup>3</sup> ) m	(R <sup>4</sup> ) p	(R <sup>5</sup> ) q	(R <sup>6</sup> ) r	R.	Rª	2	2. 学盤
2 - 16	Ħ	3-CH2CH=CH2	3-CH2CII=CIIz	3,5-(CII3)2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	-CH2C4H5	-CH2CbH5	-802-	
2 - 17	H	3,5-(0113)2	3, 5- (CII <sub>3</sub> ) z	3,5~ (CH3) z	3,5-(CHa)z	T.	н	-205-	
2 - 18	Ħ	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	H	H	-805-	
 	Ħ	3,5-Br2	3,5-Brz	3-CH2CH=CH2	3-CII2CII=CII2	H	н	-205-	
2		3,5-Brz	3,5-Br2	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	Н	Н	-205-	
2 - 21	E	3,5-Br2	3,5-Br2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) z	н	Н	-205-	
1		3,5-Br2	3,5-Brz			H	. н	-805-	
- 2		3,5-Brz	3,5-Brz	3,5-Brz	3,5-Br2	н	Н	-205-	
7						H	н	-205-	168-170
7						-CH2C6Hs	-CH2C6Hs	-208-	204-205
1						-i-CaH,	-1-C3117 ·	-205-	186-188
7	_					-CH2C6H5	-i-C3H7	-205-	217-220
	-CH3					-CII2CH2C6H5	-CH2CH2C6H5	-208-	
2 - 29	-CH3					-CH2CH=CH2	-CH2CH=CH2	-20s-	
2 - 30	-CH3					-CH2C(CH3)=CH2	-CH2C(CH3)=CH2	-205-	
ا ھ						-CH2C(CH3)=CH2	-CH2CH2C6H5	-205-	
က						-1-CaH,	-CH2CH2C6H3	-20s-	
2.1 33						-1-C3H7	-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-205-	
2 - 34	-CH3					C. H. CHz-	-CH2C(CH3)=CH2	-205-	
2 - 35		3-CH3	3-CH <sub>3</sub>	.		-CH2CH2C6H5	-CH2CH2C6H5	-205-	
1		3-CH3	3-CII 3			-CH2C6H5	-i-CaH7	-205-	
2 - 37	-CH3	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	-CH2C2H5	-CH2CoHs	-202-	

第 2 表 (続き)

配点 °C										,		油状			_					114-117		
曜 . 2	-205-	-20s-	-205-	-20s-	-202-	-20s-	-20s-	-205-	-20s-	-205-	-205-	-00-	-0	-0	-0	-0	-0	-0	- 5-	-03-		-0
	-8(	- S(	- S(	- S	-8	- S(	- S.	-\$	-S	-S	\$-	Ÿ	-00-	-00-	-00-	-00-	-03-	-03-	ာ	<u>ာှ</u>	-00-	-03-
R®	-CH2C6H5	-CH2C6Hs	-CH 2C 6H5	-CH2C6Hs	H	н.	н	Н	Н	H	H	-CH2C6H5	-1-C3H7	-i-C3H7	-CH2C6Hs	-CH2C6H5	-CH2C6Hs	-CH2C6H5	-i-CaH,	Н	≖	Ħ
R7	-CH2C6H5	-CH2C6H5	-CH2C6H5	-CH2C6Hs	н	Н	н	Н	Н	н	н	-CH2C6Hs	-CH2C6Hs	-i-C3H7	-CH2C6Hs	-CH2C6H5	-CH2C6H5	-CH2C6H5	-1-C3H7	н	H	Ħ
(R*)r	3-CH3	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	3,5-Br2	3,5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH <sub>3</sub>	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		3,5-Br2					3-CH3		3-CH2CH=CH2				
(R <sup>5</sup> )q	3-CH3	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) z	3,5-Br2	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3-CH3	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2		3,5-Br2					3-CH3		3-CH2CH=CH2				
(R4) p	3-CH3	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-CH2CH=CH2	3,5-Br2 ·	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	3-CH2CH=CH2	3,5-Brz	3,5-Brz	3,5-Brz	3,5-Brz	3,5-Brz				3-CH3	3-CH3	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3,5-Brz		3-CH2CH=CH2	3-CH <sub>3</sub>
(R <sup>a</sup> ) m	3-CH <sub>3</sub>	3, 5- (CH <sub>3</sub> ) 2	3-CH2CH=CH2	3,5-Br2	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-CH2CH=CH2	3,5-Br2	3,5-Br2	3,5-Br2	3,5-Br2	3,5-Brz				3-CH3	3-CH3	3-CH2CH=CH2	3-CH2CH=CH2	3,5-Br2		3-CH2CH=CH2	3-CH3
R1	-CH3	-CH3	-CH3	-CH3	-CH3	-CH3	-CH3	-CH3	-CH3	-CH3	-CH3	H	H	Н	H	Н	H	Ħ	Н	Н	H	Ħ
化合物番号	2 - 38	2 - 39	240	2 - 41	2 - 42	2 - 43	2- 44	2- 45	2 - 46	2- 47	2 - 48	2 - 49	2- 50	2 - 51	2 - 52	2 - 53	2-54	2 - 55	2 - 56	ا ش	2 - 58	2 - 59

一般式(I)で表される2-プロパノール化合物の製造方法は従来から行われている通常の方法に従って行えば、何ら問題なく目的化合物が得られる。

例えば、一般式(I)でYが一般式(II)で表される基を有する2ープロパノール化合物は下記の反応式に従って製造できる。



(式中、Xはハロゲン原子であり、その他は前記と同じである。)

製造するには二つの方法があり、例えば Z が - S O 2 - の場合で説明すると、(1) は初めにアリールヒドロキシ化合物とエピハロヒドリン化合物とを反応してアリールグリシジルエーテル化合物を合成した後、最後に 4 - ヒドロキシー 4 - 一置換ジフェニルスルホン化合物を反応して製造する方法、(2) は初めに 4 - ヒドロキシー 4 ' 一置換ジフェニルスルホン化合物とエピハロヒドリン化合物とを反応して4 - グリシジルオキシー 4 ' 一置換ジフェニルスルホン化合物を合成した後、最後にアリールヒドロキシ化合物を反応して製造する方法がある。

同様に、一般式(I)でYが一般式(III)で表される基を有する2-プロパノール化合物も下記の反応式に従って製造できる。

$$(R^{3})_{m} (R^{4})_{p} R^{1}$$

$$(R^{3})_{m} (R^{4})_{p} R^{1}$$

$$(R^{3})_{m} (R^{4})_{p} R^{1}$$

$$(R^{3})_{m} (R^{4})_{p} R^{1}$$

$$(R^{5})_{q} (R^{6})_{r} R^{1}$$

$$(R^{3})_{m} (R^{4})_{p} R^{1} (R^{5})_{q} (R^{6})_{r}$$

### (式中の置換基は前記と同じである。)

上記したこれらの反応式、即ちこれらの製造方法を具体的に説明する。例えば、ヒドロキシ化合物とグリシジルエーテル化合物とを反応する二段目の反応の場合にはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒あるいはクロロベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系の溶媒中で、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリエチルアミン、1、8-ジアザビシクロ〔5、4、0〕-7-ウンデセン等の有機塩基性化合物または/及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物等の存在下で、70~160℃の温度で反応して得られる。また、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>が水素原子で有る場合には前もって通常の方法に従ってベンジル化する等して保護しておき、その後加水分解して目的化合物を得る方法が反応副生物の防止

の為に好ましい。

この様にして製造できる本発明の化合物は結晶を析出させる際の条件、例えば 溶媒の種類そしてその析出温度等の析出条件によって、結晶形が異なったりある いは溶媒との付加体を形成したりする。これはその結晶の融点、赤外分光分析あ るいはX線回折分析等で明らかにできる。

本発明の化合物において注目すべきことは、可塑剤による消色を防止する耐可塑剤性を有する画像保存安定剤として使用することの他に、 $R^7$  及び $R^8$  の置換基により顕色剤あるいは増感剤としても使用することができることにある。具体的には $R^7$  及び $R^8$  の置換基が水素原子である核置換ヒドロキシル基である場合には顕色性能をも併せ持ち、耐可塑剤性の優れた顕色剤として使用することができる。この特性は一般式(I)でYが一般式(I1)で表される基を有する 2 ープロパノール化合物において顕著である。

一方、該置換基が水素原子でない場合には増感性能をも併せ持ち、耐可塑剤性の優れた増感剤として使用することができる。即ち、発色性染料を含む記録材料の製造方法は一般的に行われている方法でよく、例えば画像保存安定剤としての用途の場合には顕色剤と増感剤等各種助剤類と一緒に使用し、顕色剤としての用途の場合には増感剤等各種助剤類と一緒に使用し、増感剤としての用途の場合には顕色剤と一緒に使用して製造する。勿論、本発明の化合物を組み合わせて、一方を画像保存安定剤、他方を顕色剤あるいは増感剤として使用することも可能であるし、また本発明の化合物と同じ用途の化合物を併用して、発色特性に特徴を持たせた記録材料を製造することも可能である。

このように本発明の化合物のように画像保存安定剤と顕色剤あるいは増感剤の 両用途の特性を有することは、発色性染料に対する画像保存安定剤と顕色剤ある いは増感剤の相対的な使用量を相互に減じることでより安価に記録材料を製造す ることができ、極めて有利なのである。

本発明の化合物は発色性染料を使用する記録材料ならばどの様な用途にでも利用でき、例えば感熱記録紙または感圧複写紙等に利用することができる。

本発明の化合物を感熱記録紙に使用する場合には、既知の画像保存安定剤、顕色剤あるいは増感剤の使用方法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物と

発色性染料とを水溶性結合剤の水溶液中に分散させた分散液を紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。勿論、上述した様に発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。この時の発色性染料に対する本発明の化合物の使用割合は、画像保存安定剤として使用する場合には発色性染料1重量部に対し0.1~5重量部、好ましくは0.2~2重量部の割合であり、顕色剤あるいは増感剤として使用する場合には発色性染料の1重量部に対し1~10重量部、好ましくは1.5~5重量部の割合である。上記分散液中には、更に他の顕色剤、他の画像安定化剤、他の増感剤、塡料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ含有させることができる。

### [0022]

本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。これらの染料のうち、フルオラン系のものを例示すれば、

- 3-ジエチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン、
- 3-ジブチルアミノー6-メチル-7-アニリノフルオラン、

- 3-ジエチルアミノー7-(0-クロロアニリノ)フルオラン、
- 3-ジプチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、
- 3-ジェチルアミノー5-メチルー7-ジベンジルアミノフルオラン、
- 3 (N-エチル-p-トルイジノ) 6 メチルー 7 アニリノフルオラン

 $3 - (N - \nu / 2 - \nu /$ 

- 3-ピロリジノー6-メチルー7-アニリノフルオラン、
- 3-ピペリジノー6-メチルー7-アニリノフルオラン等が挙げられる。

本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合あるいは更に他の顕色剤 と組み合わせて使用する場合の感熱記録紙の顕色剤としては任意であるが、その 代表的なものを例示すると、例えばビスフェノールA、4, 4'-sec-ブチリデ ンビスフェノール、4,4'ーシクロヘキシリデンビスフェノール、2,2'ー ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート ) 等のビスフェノール化合物、1, 7ージ(4ーヒドロキシフェニルチオ)-3 . 5-ジオキサヘプタン等の含硫黄ビスフェノール化合物、4-ヒドロキシ安息 香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピ ル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4 -ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4 - ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ジフェニルメチ ル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、安息香酸亜鉛、4-二トロ安息香酸 亜鉛等の安息香酸金属塩、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4' - ブトキシジフェニルスルホン等のヒドロキシジフェニルスルホン類、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシー6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類 、ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニ ル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノンーモノベンジルエー テル、更にトリプロモメチルフェニルスルホン等のトリプロモメチルスルホン類 等を挙げることができる。

また、他の増感剤と組み合わせて使用する場合の感熱記録紙の増感剤としては 任意であるが、その代表的なものを例示すると、例えば高級脂肪酸アミド、ベン

ズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、シュウ酸ジベンジル、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(tertープチルフェノール)類、4、4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 1-ビス(1-ビス(1-ビス(1-ビス)ルバゾール、1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-ビス・1-

更に塡料としては、クレー、タルク、カオリン、サテンホワイト、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム等を例示することができる。分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を、また発色画像安定化剤としてはサリチル酸誘導体、オキシナフト工酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、その他水不溶性の亜鉛化合物等を、酸化防止剤としては2、2'ーメチレンビス(4ーメチルー6ーtertーブチルフェノール)、2、2'ーメチレンビス(4ーエチルー6ーtertーブチルフェノール)、4、4'ープロピルメチレンビス(3ーメチルー6ーtertーブチルフェノール)、4、4'ーチオビス(2ーtertーブチルラ」エチレフがリコール、グアニジン誘導体等を、また粘着防止剤としてはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示することができる。

本発明の化合物を感圧複写紙に使用するには、既知の画像保存安定剤、顕色剤あるいは増感剤を使用する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作製する。また、顕色剤の分散液を紙に塗布して顕色剤シートを作製する。その際本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合に

は発色剤シートあるいは顕色剤シートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。このようにして作製された両シートを組合せて感圧複写紙が作製される。 感圧複写紙としては、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを 下面に塗布担持している上用紙と顕色剤を上面に塗布担持している下用紙とから なるユニットでも、あるいは該マイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布 されているいわゆるセルフコンテントペーパーであってもよい。

## 発明を実施するための最良の形態:

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

# 実施例1 [第1表記載、化合物1-1の合成例]

尚、使用したフェニルグリシジルエーテルは、次の様にして合成した。

10% 苛性ソーダ水溶液 500m1 にベンジルトリーn ープチルアンモニウムクロリド 2 g 及びフェノール 94 g を溶解し、室温まで冷却した後、エピクロルヒドリン 92.5 g を加えて 2 時間攪拌した。分離してくる油層をエーテルで抽出し、水洗、脱水乾燥、溶媒を留去した後、減圧蒸留して精製フェニルグリシジルエーテル、留分 126~128 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105 105

# 実施例2 [第1表記載、化合物1-10の合成例]

4 - ベンジルオキシー 4 ' ーヒドロキシジフェニルスルホンとエピクロルヒド

リンとを実施例 1 のフェニルグリシジルエーテルの合成法と同様にして苛性ソーダ水溶液中で反応して 4 ーベンジルオキシー 4' ーグリシジルオキシジフェニルスルホンを得た。その 5 g をジメチルホルムアミド 1 0 m 1 に溶解し、p ークレゾール 1 . 5 g 、 1 . 8 ージアザビシクロ [5 , 4 . 0] ー 7 ーウンデセン 0 . 0 5 g を加え、 2 時間加熱還流して反応した。水中に分散して酢酸エチルで抽出し、有機層を 4 % 苛性ソーダで洗浄した。溶媒を留去した後、残渣に塩酸 1 5 m 1 、酢酸 1 5 m 1 を加え 2 時間加熱還流した。水を加えて、クロロホルムで抽出した後シリカゲルクロマト(展開溶媒、クロロホルム:メタノール= 9 5 : 5 )で精製した。更に酢酸エチルより結晶化して、 1 ー (4 ーメチルフェノキシ)ー3 ー (4 ーヒドロキシジフェニルスルホンー4' ーイルオキシ)ー2 ープロパノール、融点 1 7 0  $\sim$  1 7 2  $\sim$  0 の白色結晶 4 . 1 g を得た。

## 実施例3 [第1表記載、化合物1-56の合成例]

4-ベンジルオキシー 4 ' ーヒドロキシジフェニルスルホンと 2-メチルエピクロルヒドリンとを実施例 1 のフェニルグリシジルエーテルの合成法と同様にして苛性ソーダ水溶液中で反応して 4-ベンジルオキシー 4 ' - (2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホンを得、その 5 gと p-フェニルフェノール 2 . 3 gとを実施例 2 と同様に反応して、1-(4-フェニルフェノキシ)-3 - (4-ヒドロキシジフェニルスルホンー 4 ' -イルオキシ)-2 -メチル-2 -プロパノール、融点 1 6 3  $\sim$  1 6 5  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  の結晶 4 . 2 gを得た。その化学式を後記の第 1 図にまとめて示した。

## 実施例4 [第1表記載、化合物1-66の合成例]

実施例104, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン37. 5g0代わりに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン<math>41g及び溶媒のジメチルホルムアミド100m1代わりにメチルイソブチルケトン90m1を使用し、以下実施例1と同様にして、 $2-(4-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロポキシ)フェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、融点<math>128\sim13$ 1 $^{\circ}$ Cの結晶10gを得た。

実施例 5 [第1表記載、化合物1-85の合成例]

4-ベンジルオキシー4' -(2-メチルグリシジルオキシ)ベンゾフェノン12 gとフェノール3 gとをメチルイソブチルケトン3 0 m 1 中に加え、更に1 . 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン0. 5 gを加えた。次いで、加熱還流させて3 時間反応した。反応終了後、減圧下で溶媒を回収し、粗製の1-フェノキシー3-(4-ベンジルオキシベンゾフェノン-4' -イルオキシ)-2-メチル-2-プロパノール15 gを得た。

この粗製物に濃塩酸 25m1 と酢酸 25m1 を加え、加熱環流させて 3 時間反応した。この反応液をメチルイソブチルケトン 200m1 中に注いだ。分液、水洗した後、更に希炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。 8% 水酸化ナトリウム水溶液 65m1 を加えて目的物をアルカリ性水層へ抽出し、有機溶媒を分液して除いた。 7 ルカリ性水層に塩酸を加え、酸性にして目的物を析出させた。 濾過した後、酢酸エチルで再結晶して、1-7 ェノキシー3-(4-1) ドロキシベンソフェノン-4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4 ・4

本合成例はヒドロキシ基をベンジル基で保護しておく方法であり、その原料の 4-ベンジルオキシー4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ベンゾフェノンは 次の様にして合成した。

ベンゾフェノン 2 1. 4 gを 1 % 水酸化ナトリウム水溶液に加熱溶解し、7 0  $\mathbb{C}$  で塩化ベンジル 1 4 gを 2 時間かけて滴下し、更に加熱攪拌して 3 時間反応した。析出した結晶を濾過・水洗して、4 ーヒドロキシー 4 ・ - ベンジルオキシベンゾフェノン 2 6 gを得た。

次に、4-ヒドロキシ-4' -ベンジルオキシベンゾフェノン25 gに2-メチルエピクロルヒドリン5 0 m l と触媒のトリエタノールアミン1 m l を加え、反応温度 8 0  $\mathbb C$ で 6 時間反応した。反応終了後、過剰の2-メチルエピクロルヒドリンを減圧下で留去した。トルエン2 0 0 m l を加えて加熱溶解し、4 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 0 g を滴下しながら、共沸脱水反応を行った。その後、トルエンを回収し、更にトルエンで再結晶して、4-ベンジルオキシ-4' -(

2-メチルグリシジルオキシ) ベンゾフェノン、融点132~135℃の結晶3 1gを得た。

実施例1~5で合成した化合物の構造を念の為に示すと第3表に通りである。

一般式(I)でYが一般式(II)で表される化合物について、上記実施例1、実施例2、実施例3、実施例4及び実施例5で合成した化合物とそれら合成法に進じて合成した化合物とを具体例と共に第1表にまとめて示した。尚、表中の融点記載欄において、油状との記載は結晶化し難く、融点が測定できなかった状態で得た場合を意味している。

実施例6 [第2表記載、化合物2-25の合成例]

実施例 3 で製造した 4 ーベンジルオキシー 4 ' ー(2 ーメチルグリシジルオキシ) ジフェニルスルホン 2 0. 5 g、4 ーベンジルオキシー 4 ' ーヒドロキシジ

フェニルスルホン17g及びトリエチルアミン5m1をジメチルホルムアミド150m1中に加え、150℃で6時間反応した。反応後水500m1中に分散して粗生成物を得た。熱エタノール及び熱トルエンで順次洗浄して、1, 3-ビス(4-ベンジルオキシジフェニルスルホン-4'-イルオキシ)-2-メチルー2-プロパノール、融点<math>204~205℃の結晶13gを得た。

# 実施例7〔第2表記載、化合物2-27の合成例〕

# 実施例 8 〔第 2 表記載、化合物 2 - 2 4 の合成例〕

# 実施例 9 [第2表記載、化合物 2-57の合成例]

実施例2で製造した4-ベンジルオキシー4'-グリシジルジフェニルスルホン10gと4-ベンジルオキシー4'-ヒドロキシベンゾフェノン9gとをメチ

ルイソブチルケトン100mlに溶解し、次いでトリエチルアミン1mlを加え、撹拌しながら5時間加熱還流した。反応終了後、反応液を10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、メチルイソブチルケトンを減圧下で留去して、中間体の1-(4-ベンジルオキシジフェニルスルホン-4'-イルオキシ)-3-(4-ベンジルオキシベンソフェノン-4'-イルオキシ)-2-プロパノール〔第2表中化合物2-49〕を得た。

次いで、酢酸 30m1 と 濃塩酸 30m1 を加え、攪拌しながら 5 時間加熱還流した。反応液をメチルイソプチルケトン 200m1 中に注ぎ、抽出した。分液・水洗した後、溶媒を回収して粗体を得た。 5% メタノール/クロロホルム溶媒で再結晶して精製し、1-(4-EFD+2) ジフェニルスルホンー 4'-A ーイルオキシ) -3-(4-EFD+2) ベンソフェノン -4'-A ーイルオキシ) -2-D パノール、融点  $114\sim117$  の結晶 7g を得た。

実施例6~9で合成した化合物の構造を念の為に示すと第4表に通りである。

第 4 表

一般式(I)でYが一般式(III)で表される化合物について、上記実施例6、実施例7、実施例8及び実施例9で合成した化合物とそれら合成法に準じて合成した化合物とを具体例と共に第2表にまとめて示した。尚、表中の融点記載

PCT/JP92/01206 WO 93/06074

欄において、油状との記載は結晶化し難く、融点が測定できなかった状態で得た 場合を意味している。

## 実施例10(咸埶記録紙の作製)

実施例10 (感熱記録紙の作製)	
染料分散液(A液)	
3-ジブチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン	7.0g
ポリビニルアルコール15%水溶液	41.5g
クレー	11.5g
純水	40.0g
顕色剤分散液 (B-1液)	
4 - イソプロポキシー 4′ - ヒドロキシジフェニルスルホン	10.5g
ポリビニルアルコール15%水溶液	41.5g
クレー	8. 0 g
純水	40.0g
顕色剤分散液 (B-2液)	
2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	7. 0 g
ポリビニルアルコール 15%水溶液	41.5g
クレー	11.5g
	4 0°. 0 g
純水 本発明化合物分散液 (C液)	
	7. 0 g
本発明の化合物	41.5g
ポリビニルアルコール15%水溶液	11.5g
クレー ·	40.0g
純水	
クレー分散液(D液)	18.5g
クレー	
# II ビニルアルコール 1 5 %水溶液	41.5g

上記組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで十分に摩砕して、A液、B

40.0g

ポリビニルアルコール15%水溶液

純水

-1液、B-2液、C液及びD液の各分散液を調製し、A液1重量部、B-1液またはB-2液2重量部及びC液1重量部を混合して顕色剤の異なる二つの塗布液を調製した。尚、この塗布液の染料と顕色剤の混合割合において、B-1液の場合には染料:顕色剤=1:3であり、B-2液の場合には染料:顕色剤=1:2である。この塗布液をワイヤーロッド(No.12)を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をし、上述した混合割合の異なる感熱記録紙、前者を感熱記録紙-1グループ、後者を感熱記録紙-2グループとする二種のグループを作製した。これらの感熱記録紙は本発明の化合物を画像保存安定剤として使用した場合の例である。

### 比較例1

顕色剤分散液にB-1液を使用した場合において、実施例10におけるC液の代わりにD液を使用し、他は実施例10と同様にして、本発明の化合物を含まない感熱記録紙-1グループを作製した。

#### 比較例 2

顕色剤分散液にB-2液を使用した場合において、実施例10におけるC液の代わりにD液を使用し、他は実施例10と同様にして、本発明の化合物を含まない感熱記録紙-2グループを作製した。

### 実施例11 (感熱記録紙の耐可塑剤性試験)

実施例10、比較例1及び比較例2で作製した感熱記録紙-1グループ及び感熱記録紙-2グループについて、感熱紙発色試験装置(大倉電機製、TH-PMD型)を使用し、印字電圧22V、パルス幅1.8msの条件で市松模様に発色させ、その発色面に塩化ビニルラップフィルムを密着させた。その状態で、下記に示す条件で耐可塑剤性試験を行った。

- 一般式(I)でYが一般式(II)で表される化合物の場合、 感熱記録紙-1グループは約40℃の雰囲気下で24時間及び30時間放置 感熱記録紙-2グループは約40℃の雰囲気下で4時間及び8時間放置
- 一般式(I)でYが一般式(III)で表される化合物の場合、 感熱記録紙-1グループは約40℃の雰囲気下で18時間及び24時間放置

感熱記録紙-2グループは約40  $\mathbb C$ の雰囲気下で4時間及び8時間放置 試験前後の発色濃度をマクベス反射濃度計RD-514 (使用フィルター: # 106) で測定した。その結果をYが一般式 (II) で表される化合物について は第5表に、一般式 (II) で表される化合物については第6表に示した。

第 5 表

感熱記録紙	試験前測定値	測定値	試 残存率	験	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	残存率	
感熱記録紙-1		2	4 時間		3 0 時間		
化合物 1- 1 化合物 1-10 化合物 1-14 比較例 1	1. 35 1. 27 1. 28 1. 25	1. 02 0. 75 0. 82 0. 35	59. 1% 64. 1%		0.86 0.69 0.58 0.28	63. 7% 54. 3% 45. 3% 22. 4%	
感熱記録紙-2			4 時間		8 🛱	<b>宇間</b>	
化合物 1-3 化合物 1-78 化合物 1-90 化合物 1-96 比較例 2	1. 24 1. 29 1. 28 1. 29 1. 26	0. 46 0. 65 0. 52 0. 50 0. 43	50. 4% 40. 6% 38. 8%		0. 33 0. 55 0. 36 0. 33 0. 30	26. 6% 42. 6% 28. 1% 25. 6% 23. 8%	

第 6 表

感熱記録紙	試験前	測定値	試残存率	験		残存率
感熱記録紙-1		. 1	8 時間		24 🖪	
化合物 2-1 化合物 2-25 比較例 1	1. 22 1. 20 1. 20	0. 81 0. 71 0. 38	66. 4% 59. 1% 31. 7%			62. 3% 57. 5% 30. 0%
感熱記録紙-2			4 時間			· 寺間
化合物 2-24 化合物 2-57 比較例 2	1. 19 1. 15 1. 18	1. 05 1. 02 0. 43	88. 2% 88. 7% 36. 4%		0. 95 0. 88 0. 28	79. 8% 76. 5% 23. 7%

上記表における測定値は、大きい数値程発色濃度が高いことを表している。また、残存率は大きい数値程褪色が少ないことを示している。即ち本発明の化合物を顕色剤と共に使用した感熱記録紙は発色画像の耐可塑剤性が優れていることを表している。尚、残存率の算出に際しては画像濃度における試験後の測定値を試験前の測定値で除し、百分率とした。

# 実施例12 [第1表記載の化合物を顕色剤とする感熱記録紙の作製)

実施例10の分散液を使用して、A液1重量部とC液3重量部の塗布液を調製し、実施例10と同様にして感熱記録紙を作製した。この感熱記録紙は一般式(I)でYが一般式(II)の化合物の内、R®が水素原子である化合物を顕色剤として使用した場合の例である。

### 比較例3

実施例 10 における C 液の本発明の化合物に代えて、類似化合物の 1-7 ェノキシー 3-(4-1) における 1-7 エルチオ) 1-1 で表し、以下、実施例 1-1 と同様にして感熱記録紙を作製した。

実施例13 [第1表記載の化合物を顕色剤とした場合の感熱記録紙の試験)

第 7 表

感熱記録紙		耐可塑剤試験								
	試験前	2 4	1時間	3 0 ₺	寺間 .					
顕色剤の種類	測定値	測定値	残存率	測定値	残存率					
化合物 1-1	1. 21	0. 82	67.7%	0.76	62.8%					
化合物 1-10	1. 20	0.68	56.7%	0.52	43.3%					
化合物 1-14	1. 18	0.87	73. 7%	0.74	62.7%					
比較例 1	1. 25	0. 35	28.0%	0. 28	22.4%					
比較例 3	1. 24	0.13	10.5%	0.10	8.1%					

この第7表では、前記表の説明で述べたことと同様に、顕色剤のみの比較例 1 の 4 ーヒドロキシー 4'ーイソプロポキシジフェニルスルホン及び比較例 3.の 1 ーフェノキシー 3 ー (4 ーヒドロキシフェニルチオ) ー 2 ープロパノールに比べ、本発明の化合物を顕色剤として使用した場合の感熱記録紙においても発色画像

の耐可塑剤性が優れていることを明らかにしている。

第 8 表

感熱記録紙		地 肌		発色画像			
	試験前	耐湿熱	耐光	試験前	耐湿熱	耐光	
顕色剤の種類		試験	試験		試験	試験	
			·				
化合物 1-1	0.08	0.08	0.13	1. 26	1.20	1. 13	
化合物 1-10	0. 05	0.06	0.11	1. 24	1. 16	1. 23	
化合物 1-14	0.06	0.07	0.13	1. 24	1.24	1, 24	
比較例 1	0. 09	0.08	0.15	1. 31	1.30	1. 24	
				<u></u>			

この第8表では顕色剤としての特性を比較したものであるが、本発明の化合物は市販されている顕色剤(4-イソプロポキシ-4<sup>\*</sup> -ヒドロキシジフェニルスルホン)に何ら劣ることなく、むしろ地肌の着色及び発色画像の耐光試験においては優れていることを明らかにしている。

実施例14〔第1表記載の化合物を増感剤とした場合の感熱記録紙の試験〕

実施例 10 で作成した本発明の化合物 2-25 を含む感熱記録紙及び比較例 1 で作成した感熱記録紙を使用し、それぞれを二つに分け発色感度試験を行った。一方は試験例 1 と同様にして動的発色試験を行い、パルス幅を 1 10 m s e c で発色させ、他方は静的発色試験として、乾熱試験機(キシノ科学製、E-3 型)を使用して 105 での加熱温度で発色させた。尚、これらの発色条件はマクベス反射濃度計 RD-514(同上)で発色濃度を測定した場合、測定値が 1 0 付近となるところである。その結果を次に示した。

感熱記録紙	動的発色濃度	静的発色濃度				
化合物 2-25	1. 15	i. 05				
比較例 1	1. 0 4	1. 03				

即ち、本発明の化合物は静的発色感度では増感性を殆ど示さず、動的発色感度

において、はじめて増感性のあることを示していた。

## 産業上の利用可能性:

本発明化合物は発色画像の保存安定性、特に耐可塑剤性を改良する新規な化合物及びそれを使用した記録材料であり、例えば感熱記録によるラベル等に使用した場合に有機高分子材料でできた包装材料と接触する等の環境下でも極めて安定な発色画像が保持できる。また、一般の顕色剤と比べて遜色のない顕色能あるいは動的発色感度の増感性をも併せ持つことから、保存安定性の優れた顕色剤あるいは増感剤としても有用なものである。

請求の範囲

1. 一般式(I)で表される2-プロパノール化合物。

$$Y - 0 - CH_{2} - \stackrel{\stackrel{}{C}}{C} - CH_{2} - 0 \xrightarrow{(R^{5})_{q}} (R^{6})_{r}$$

$$QH$$

$$(R^{2})_{n} \qquad (R^{3})_{m} (R^{4})_{p}$$

$$R^{7}0 \xrightarrow{(R^{3})_{m}} SO_{2} \xrightarrow{(R^{1})_{p}} (III)$$

(式中、Yは一般式(II)又は一般式(III)で表される基を、

- R」は水素原子又は低級アルキル基を、
- R<sup>2</sup> はハロゲン原子、ニトロ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアリールスルホニル基を、又これらのアリール基は置換基を有していてもよく、
- R°、R¹、R°及びR°はそれぞれ独立にハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルケニル基及び低級アルケニルオキシ基を、
- R<sup>7</sup> 及びR<sup>8</sup> はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基又はアラルキル基を、

Zは二価の低級アルキル基、−SO₂−、−CO−、−S−及び−O−を、

環Aはベンゼン環又はナフタレン環を、

n、m、p、q及びrは0又は4以下の整数をそれぞれ示す。

但し、n、m、p、q及びrが2以上である場合の $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^1$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  で表される置換基のそれぞれは異なっていてもよい。)

2. 特許請求の範囲第1項記載の一般式(I)で表される2-プロパノール化合物において、置換基2が-SO2-又は-CO-である2-プロパノール化合物

3. 発色性染料を使用する記録材料において、特許請求の範囲第1項記載の一般式(I)で表される2-プロパノール化合物の少なくとも一種以上を画像保存安定剤として含有することを特徴とする記録材料。

4. 発色性染料を使用する記録材料において、特許請求の範囲第1項記載の一般式(I)で表される2-プロパノール化合物の内、Yが一般式(II)で表される基で、R®が水素原子である化合物の少なくとも一種以上を顕色剤として含有することを特徴とする記録材料。

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01206

		International Application No PCT	/JP92/01206					
	ON OF SUBJECT MATTER (if several class):		·					
	tional Patent Classification (IPC) or to both Nati		. Cl <sup>5</sup>					
C07C43/2	3, 43/295, 49/84, 205/	37, 317/22, 323/20	, 323/21,					
	0, 57/00, 62/00, B41M5	/26						
II. FIELDS SEARC								
	Minimum Documer	<del></del>						
Classification System		Classification Symbols						
IPC	C07C43/20-43/23, 43/ 317/16-317/22, 323/1	257-43/295, 49/84, 205/35-205/3 8-323/21, C09B11/00-11/28,						
110	57/00, 62/00, B41M5/		•					
•	Documentation Searched other t	-						
			•					
٠								
	CONSIDERED TO BE RELEVANT 9 stion of Document, 11 with indication, where app	ronrists, of the relevant nassages 12	Relevant to Claim No. 13					
			1					
Jul (Co N. "Re dih epi No.	mical Abstracts, Vol. y 14, 1975 (14. 07. 75 lumbus. Ohio. USA), N. Khromova, M. F. Soraction of hydroxyalkyl ydroxydiphenylpropane chlorohydrin", refer t 10916f, Tr. Mosk. khit.,1973 (74), p. 90-91	okin, ethers of with o Abstract	1					
Jul (Co N. "Sy eth ref Tr.	mical Abstracts, Vol. y 23, 1973 (23. 07. 73 lumbus. Ohio. USA), N. Khromova, M. F. Sornthesis of substituted ers of dihydroxydiphener to Abstract No. 182 Mosk. KhimTekhnol. 71-73	okin, hydroxyalkyl ylpropane", 72f,	1					
Jul	mical Abstracts, Vol. y 23, 1973 (23. 07. 73		2					
	lumbus. Ohio. USA),	"T" later document published after th	e International filles date or					
	of cited documents: 10 ning the general state of the art which is not	priority date and not in conflict wit	h the application but cited to					
considered to	be of particular relevance ant but published on or after the international	"X" document of particular relevance; be considered novel or cannot t	the claimed invention canno					
"L" document whi which is cited	ch may throw doubts on priority claim(s) or to establish the publication date of another or special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; be considered to involve an invent is combined with one or more of	tive step when the documen					
"O" document refe other means	rring to an oral disclosure, use, exhibition or	combined with one of more of combination being obvious to a per document member of the same particles.	erson skilled in the art					
later than the	lished prior to the international filing date but priority date claimed		· ·					
IV. CERTIFICATIO								
Date of the Actual C	ompletion of the international Search	Date of Mailing of this International Se	earch Report					
	25, 1992 (25. 11. 92)	December 15, 1992	(15. 12. 92)					
International Searchi		Signature of Authorized Officer						
Japanese	Patent Office							

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET	
N. N. Khromova, M. F. Sorokin, "Synthesis of substituted hydroxyalkyl ethers of dihydroxydiphenylpropane", refer to Abstract No. 18272f, Tr. Mosk. KhimTekhnol. Inst., 1972 (70), p. 71-73	
JP, A, 2-178083 (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), July 11, 1990 (11. 07. 90), (Family: none)	3-4
	1
V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE 1	
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) f  1. Claim numbers . because they relate to subject matter not required to be searched by th	or the following reasons: is Authority, namely:
2. Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not co requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, speci	mply with the prescribed fically:
3. Claim numbers . because they are dependent claims and are not drafted in accordance v sentences of PCT Rule 6.4(a).	vith the second and third
VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING 2	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:	ows:
As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search reclaims of the international application.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:	I search report covers only
No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search fees were timely paid by the applicant.	earch report is restricted to
4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International S invite payment of any additional fee.	Searching Authority did not
Remark on Protest  The additional search fees were accompanied by applicant's protest.	
No protest accompanied the payment of additional search fees.	

			·
1. 発明	月の属する分野の分類		
国原特許	分類 (IPC) Int. CL* C07C43, 05/37,317/22,323/2 7/00,62/00,B41M5/2	0,323/21,C09B	84, 11/00,
	・ 関語査を行った分野		
11、四百		<b>是最小限資料</b>	
分類		日 記号	
	C 07C43/20-43/ 49/84,205/35- 323/18-323/21 62/00,B41M5/2		2 9 5 , -3 1 7/2 2 , /2 8 , 5 7/0 0
	最小限資料以外の資料	中で調査を行ったもの	
ш. Мя	皇する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	T	きは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	Chemical Abstracts,第 14.7月.1975(14.07.	75)	1
	(Columbus, Ohio, USA)? M. F. Sorokin, Reaction ethers of dihydroxydip epichlorohydrin, 要約 Tr. Mosk, khim, Tekhn (74), p90-91		
х	Chemical Abstracts,第 23.7月.1973(23.07. (Columbus.Ohio.USA) M. F. Sorokin,"Synthes hydroxyalkyl ethers of dihydroxydiphenylpropa 参照,Tr. Mosk.Khim.—	73) N. N. Khromova, is of substituted f ane",要約番号18272f	1
<ul><li>※引用</li><li>がられる</li><li>「A」が</li><li>「E」を</li><li>「E」を</li><li>だらの</li><li>での</li><li>「O」回</li><li>「P」回</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><li>のの</li><l< td=""><td>された文献であって出 の原理又は理論の理解 该文献のみで発明の新 るもの 该文献と他の1以上の ある組合せによって進</td></l<></ul>	された文献であって出 の原理又は理論の理解 该文献のみで発明の新 るもの 该文献と他の1以上の ある組合せによって進		
IV. 12	āī-		
	空完了した日 25.11.92	国際調査報告の発送日 15.12	2.92
国際調査機	関	権限のある職員	4 H 8 6 T 9
8	本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	政 立 卷"

第2~	ージから続く情報	
	(Ⅲ欄の続き)	
<del>.</del>	1972 (70) p71-73	
A	Chemical Abstracts,第79巻,第3号, 23.7月.1973(23.07.73) (Columbus.Ohio.USA) N. N. Khromova, M. F. Sorokin, "Synthesis of substituted hydroxyalkyl ethers of dihydroxydiphenylpropane" 要約番号	2
•	18272f参照, Tr. Mosk. KhimTekhnol. Inst., 1972(70) p71-73	
<u>v.                                    </u>	一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見	
	求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規	定によりこの国際
調査報告	を作成しない。その理由は、次のとおりである。	
1	請求の範囲は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするもので	ある。
2	請求の範囲な、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要	件を満たしていな
	い国際出願の部分に係るものである。	
3. 🗌	請求の範囲は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6. 4(a)第 2 文の規定	とに従って起草され
	ていない。	
VI. :	発明の単一性の要件を満たしていないときの意見	
次に述	べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。	
		-
	,	
	•	
	追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、との国際調査報告は	、国際出願のすべ
	ての調査可能な請求の範囲について作成した。	の国際組本却生は
	追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この	ン国际関連報告は、
	手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。	
	請求の範囲 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査	報告は、請求の範
	追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納りさればかった。 囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。	
•	請求の範囲	
4. 🗆	品がられ <u></u>	ついて調査するこ
:	とができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。	×
追加手	数料異議の申立てに関する注意	]
	追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。	
	追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。	

		する技術													
1	州文献の ナブリー*	引用	文献	名及び		箇所	が関連	すると	きは、そ	その関連	する箇戸	所の表示		請求の範囲	の番号
	A	JP, 11.	A, 7月	2 <del>-</del>	178 996	3 O (	83( 11.	神崎 0 7.	製紙(90)	<b>朱式会</b> ) (フ	ŧ <b>社),</b> ァミリ	ーなし	)	3 -	4
														<b></b>	
							٠								
	. ·														
					-										
				٠											
			•												
-										-					•
				-											

様式PCT/ISA/210(特別ページ)(1985年1月)